

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-175002

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

C09D 11/10

C09D171/02

C09D175/08

C09D201/00

D21H 19/16

(21)Application number : 07-342624

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1995

(72)Inventor : OSADA MANABU

TAKEMORI SHINICHI

MATSUI TOSHIMICHI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the transparency of an ink fixing layer by incorporating a crosslinked polyalkylene oxide resin with a specified value and a hydrophilic resin with a specified value.

SOLUTION: A crosslinked polyalkylene oxide resin is obtained in such a way that polyalkylene oxide and diol are crosslinked by isocyanate compound. A resin having a melt viscosity of 2,000-200,000 poise under a pressure of 50kg/cm<sup>2</sup> at a temperature of 170°C and a water-absorbing capacity of 10-45g/g is suitable. The adding ratio of polyalkylene oxide resin is 20-95wt.% of the total weight of resin composition. As to polyalkylene oxide resin that composes the resin, polyethylene oxide, polypropylene oxide, etc., can be used. As for hydrophilic resin, vinyl pyrrolidone-vinyl acetate copolymer, polyvinyl butyral resin, etc., can be used. The adding ratio of hydrophilic resin is 80-5wt.%. Thereby, a recording material excellent in transparency and water-resistance can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin constituent for ink jet record material characterized by including 20 - 95 % of the weight of bridge formation polyalkylene oxide resin, and 80 - 5 % of the weight of hydrophilic resin.

[Claim 2] The resin constituent for ink jet record material according to claim 1 whose water absorption power (g pure water / g resin) bridge formation polyalkylene oxide resin is resin over which polyalkylene oxide and diol were made to construct a bridge with an isocyanate compound, the melt viscosity under the 170 degrees C and a 50kg/cm<sup>2</sup> load is 2000-200,000poise, and is 10-45g/g.

[Claim 3] The resin constituent for ink jet record material according to claim 1 whose polyalkylene oxide is at least one sort chosen from the group which consists of the polyethylene oxide of weight average molecular weight 500-500,000, polypropylene oxide, ethylene oxide / a propylene oxide copolymer.

[Claim 4] The resin constituent for ink jet record material according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which hydrophilic resin becomes from vinyl pyrrolidone and the vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl butyral resin, polyvinyl-acetal resin, polyvinyl-pyrrolidone resin, polyvinyl acetate resin, vinyl methyl ether and the maleic-anhydride copolymer resin, hydroxypropylcellulose resin, ethyl cellulose resin, and ethyl-hydroxyethyl-cellulose resin.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for record material used for the ink jet record which used water color ink. In more detail, this invention is excellent in the absorptance of ink, and it relates to the resin constituent for ink jet record material excellent in the transparency of an ink fixing layer while a record image is clear and excelling in resistance to moist heat and a water resisting property.

[0002]

[Description of the Prior Art] The versatility of needlessness and a record pattern has many descriptions -- the device in which a high speed, the low noise, and printing cost are cheap is easy, and ease [ multicolor/ small lightweight and /-izing ], ease [ enlargement of an image ], and development fixing are large -- and the ink jet method printer record gestalt has spread widely as an approach of obtaining hard copy not only including an alphabetic character but processing of an image. On the other hand, while use of an OHP sheet or a POP sheet spreads, what can be printed also on OHP or a POP sheet as a printer is needed. Moreover, Kamiichi of many kinds of ink for printers is carried out, and a result to which multicolor-ization also accelerates the increment in the class of ink is brought as an ink jet method printer spreads widely.

[0003] As the quality required of these OHPs or the sheet for POP, (1) fixing to the sheet of various ink -- prompt -- and -- good -- the liquid of the ink after printing -- who etc. does not happen -- (2) (3) liquid-ink drop is not spread on a sheet beyond the need, and the path of a dot does not become [ ink concentration being high and excelling in color enhancement, ] large beyond the need, (4) In order for there to be excelling in the resistance to moist heat of a water-color-ink image and a water resisting property, (5) transparency being high and not producing blocking, the marks of (6) cracks or a fingerprint not being attached easily, and \*\* and to satisfy these demands, The sheet for record which various kinds of water-soluble ink was developed, and fitted these ink is proposed.

[0004] However, when there is no record material which satisfies all items, such as this, and water color ink is used especially, the water resisting property of a record image is missing, water is poured and saving under highly humid also has the fault which a blot produces. For example, although the record material which prepared the ink absorption layer which makes it come to contain the water soluble polymer or water-soluble matter which has an ionicity hydrophilic group, and the polyhydric-alcohol fusibility matter on the base material for water-soluble ink is indicated by JP,60-171143,A and JP,59-207277,A, about a water resisting property, it is not enough. Moreover, although the method of insolubilizing this water soluble polymer after ink jet record to the record sheet which applied the water soluble polymer etc. is indicated by JP,56-58869,A as the waterproof improvement approach, it is equal to practical use and is not a \*\*\*\* thing. For this reason, the rate of absorption of ink is quick and development of the high record material of resistance to moist heat and a water resisting property is desired. Moreover, in addition to this in an OHP sheet etc., the transparency of an ink fixing layer is an important technical problem. Furthermore, about the manufacture approach of the record ingredient for

aquosity ink jets, although the approach of mainly coating a sheet plastic with an ink fixing layer is adopted now, what has the good transparency of coating liquid and storage stability is desired in this case.

[0005] this invention persons already found out the resin constituent for ink jet record material containing bridge formation polyalkylene oxide resin and specific polyamide resin as what solves these technical problems (Japanese Patent Application No. No. 151459 [ seven to ]). However, this thing still has the room of amelioration at the point of the transparency of an ink fixing layer, requires amelioration further also in respect of the solubility to a solvent, the transparency of dissolved liquid, and storage stability, and needs the amelioration about use to a coating method especially.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves many above-mentioned technical problems, and while the rate of absorption of ink is quick and excelling in resistance to moist heat and a water resisting property, it aims at offering the optimal resin constituent for record material for the ink jet record using the water color ink which was excellent in the transparency of an ink fixing layer, and was further excellent in the solubility to a solvent, the transparency of dissolved liquid, and storage stability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly for the purpose of solving the technical problem in the above-mentioned record ingredient for ink jets, this invention persons Bridge formation polyalkylene oxide resin, When compatibility with this resin carries out concomitant use use of the good hydrophilic resin of solvent fusibility, while it excels in the absorptance of ink, and an image is clear and excellent in resistance to moist heat and a water resisting property It came to complete a header and this invention for the ability of the resin constituent for record material high the transparency of an ink fixing layer and optimal for the aquosity ink jet record which was further excellent in the solubility to a solvent, the transparency of dissolved liquid, and storage stability to be offered.

[0008] That is, the resin constituent for ink jet record material characterized by this invention containing 20 - 95 % of the weight of bridge formation polyalkylene oxide resin and 80 - 5 % of the weight of hydrophilic resin is offered. In this invention, even if the property excellent in the absorptivity ability of the ink which bridge formation polyalkylene oxide resin has, and the clear nature of a record image, the resistance to moist heat which the hydrophilic resin of solvent fusibility with good compatibility with this resin has, and the property excellent in the water resisting property use these together, they are considered to demonstrate the synergistic effect, without losing each other advantage. Moreover, the interaction by hydrogen bond works between the urethane group in the bridge formation polyalkylene oxide resin in this invention, an urea radical, a biuret radical, an allophanate radical, the hydroxyl group in hydrophilic resin, and a carboxyl group, and the compatibility of bridge formation polyalkylene oxide resin and hydrophilic resin is good. Therefore, while excelling in the solubility to a solvent, the transparency of dissolved liquid, and storage stability, after spreading desiccation is considered that an ink fixing layer with high transparency is obtained.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The melt viscosity under 170 degrees C and a 50kg/cm<sup>2</sup> load which polyalkylene oxide and diol are made to construct a bridge with an isocyanate compound, and is obtained as bridge formation polyalkylene oxide resin used by this invention is 2000-200,000poise, and the resin of 10 - 45 g/g is suitably used for water absorption power (g pure water / g resin). When melt viscosity is less than 2000poise, and when water absorption power exceeds 45 g/g, since the resistance to moist heat of a record image and a water resisting property fall, it is not desirable. Moreover, when melt viscosity exceeds 200,000poise, and when water absorption power is less than 10 g/g, since the problem of compatibility with hydrophilic resin worsening and the surface state of the film at the time of the soluble fall and soluble film processing to an organic solvent getting worse arises, it is not desirable.

[0010] The addition rate of bridge formation polyalkylene oxide resin is 30 - 90 % of the weight preferably 20 to 95% of the weight to the total weight of the resin constituent of this invention. Since resistance to moist heat and a water resisting property will fall if the initial printing engine performance

will worsen if fewer than 20 % of the weight, and it exceeds 95 % of the weight, it is not desirable. As polyalkylene oxide which constitutes this bridge formation polyalkylene oxide resin, the thing of 500-500,000 is used, for example, weight average molecular weight can mention polyethylene oxide, polypropylene oxide, ethylene oxide / propylene oxide copolymer, polybutylene oxide, such mixture, etc. Especially, the polyethylene oxide, the polypropylene oxide, the ethylene oxide / propylene oxide copolymers, or such mixture of weight average molecular weight 2000-100,000 are used preferably. When weight average molecular weight is less than 500, the melt viscosity of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained is too low, and resistance to moist heat and a water resisting property fall. Moreover, since melt viscosity becomes extremely high, it will become, or workability will worsen that it is hard to dissolve in an organic solvent and a problem will arise in compatibility with other resin if weight average molecular weight exceeds 500,000, it is not desirable.

[0011] As diol which constitutes bridge formation polyalkylene oxide resin with this polyalkylene oxide The organic compound which has two hydroxyl groups (- OH) in the same intramolecular, for example, ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, a trimethylene glycol, 1,3-butanediol, 2, 3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, hexylene glycol, octylene glycol, glycerylmonoacetate, glyceryl monobuthylate, 1,6-hexanediol, 1, 9-nonane diol, bisphenol A, etc. can be mentioned. Preferably, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1, 6-butanediol, 1, and 9-nonane diol etc. is used.

[0012] As an isocyanate compound which uses above-mentioned polyalkylene oxide and diol for constructing a bridge The organic compound which has two isocyanate radicals in the same intramolecular, for example, xylylene diisocyanate, (XDI) 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene di-isocyanate, 1, 8-dimethyl benzole -2, 4-diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate (TDI), The urethane isocyanate compound which the diisocyanate of the number of mols corresponding to the number of the active hydrogen is made to react to polyols, such as a trimer of TDI, polymethylene polyphenyl isocyanate, and trimethylol propane, and is obtained, The poly isocyanate adduct etc. can be mentioned. Preferably, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene di-isocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate (TDI) etc. is used.

[0013] The operating rate of the above-mentioned polyalkylene oxide, diol, and an isocyanate compound is preferably chosen in the range where the end hydroxyl group of polyalkylene oxide, a number of a hydroxyl group of sums which diol has, and a number of an isocyanate radical of ratios (R value) (-NCO radical / - OH radical) which an isocyanate compound has become 0.5-2.0, and the range used as 0.8-1.7. When an R value is less than 0.5, crosslinking density becomes low, sufficient water absorption gel is not obtained, but on the other hand, if an R value exceeds 2.0, while crosslinking density will become high, melt viscosity becomes high and workability worsens. Moreover, since it becomes or a problem arises in compatibility with other resin that it is hard to dissolve in an organic solvent, it is not desirable.

[0014] It can ask for the number of mols of polyalkylene oxide by breaking the weight by weight average molecular weight. In adding diol, it adds at the time of the crosslinking reaction of polyalkylene oxide and an isocyanate compound. By adding diol, the fall of the melt viscosity of the bridge formation polyalkylene oxide obtained can be aimed at, and workability improves. although the amount of the above-mentioned isocyanate compound used changes also with the classes and reaction conditions of an isocyanate compound -- general -- the polyalkylene oxide 100 weight section -- receiving -- 0.5 - 80 weight section -- it is the range of 1 - 50 weight section preferably. Since the crosslinking density of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained becomes low in an amount smaller than 1 weight section, sufficient film reinforcement is not obtained, but it becomes, or workability worsens and a problem arises in compatibility with other resin on the other hand that the crosslinking density of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained becomes high too much, and it is hard to dissolve in an organic solvent when it uses exceeding 80 weight sections, it is not desirable.

[0015] As an approach to which polyalkylene oxide and diol are made to react with an isocyanate compound, the approach of making it react by the shape of a solution using a suitable solvent is common. The approach of making it react by the letter of distribution and the approach of supplying

each raw material continuously in the state of melting from the standpoint of industrial operation, and making it mix and react in a multi-screw extruder, although it can heat to powdered or temperature predetermined after mixing both to homogeneity by the shape of a solid-state and can also be made to react are desirable. The temperature of the above-mentioned reaction is usually 50-210 degrees C. In addition, this system of reaction can also be made to promote a reaction by carrying out little addition of triethylamine, triethanolamine, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, stannous octoate, the triethylenediamine, etc.

[0016] As hydrophilic resin used by this invention, it is especially meltable to an organic solvent, and is meltable in alcohol or alcohol / water, the resin which can produce a film is especially desirable, and hydrophilic resin other than polyamide resin is used. Specifically, vinyl pyrrolidone and the vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl butyral resin, polyvinyl-acetal resin, polyvinyl-pyrrolidone resin, hydroxypropylcellulose resin, polyvinyl acetate resin, ethyl cellulose resin, ethyl-hydroxyethyl-cellulose resin, vinyl methyl ether and the maleic-anhydride copolymer resin, ethylene vinyl alcohol resin, phenol resin, resorcinol resin, acrylic resin, etc. are mentioned. Vinyl pyrrolidone and the vinyl acetate copolymer resin, and polyvinyl butyral resin are especially used that compatibility with bridge formation polyalkylene oxide resin is good, and suitably. As vinyl pyrrolidone and vinyl acetate copolymer resin, the resin of 200-3000 is suitably used [ the resin whose content of vinyl pyrrolidone is 20 - 80 % of the weight ] for polymerization degree as Pori butyral resin. The addition rate of hydrophilic resin is usually 70 - 10 % of the weight preferably 80 to 5% of the weight. When an addition rate is less than 5 % of the weight, there are little resistance to moist heat and waterproof improvement effectiveness, and since the absorptivity ability of ink falls and a clear image is not obtained on the other hand when exceeding 80 % of the weight, it is not desirable.

[0017] After mixing bridge formation polyalkylene oxide resin and hydrophilic resin after dissolving with a solvent, respectively, or kneading both with an extruder, a kneader, a roll, etc., the resin constituent for record material of this invention dissolves in a solvent, and is obtained. What is necessary is just to carry out selection use suitably as independent or a partially aromatic solvent as the above-mentioned solvent from a methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, a butanol, ethyl acetate, butyl acetate, an acetone, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl cellosolve, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, toluene, etc. In this case, by adding still more nearly little water to a solvent, the stability of a solution is improved and it is used suitably. The addition percentage of water is about 1 - 40%, and since the viscosity of a solution will increase if it exceeds 40%, it is not usually desirable.

[0018] The resin constituent obtained by dissolving in the above-mentioned solvent can be applied to base materials, such as transparence plastic film and a cellulosic, and can be used as an ink fixing layer. Since there are polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene ethyl-acrylate copolymer, an ethylene methacrylic acid copolymer, ethylene acrylic ester and a maleic-anhydride copolymer, a polyamide, a polyvinyl chloride, etc. and an adhesive property is improved as this transparence plastic film, what performed surface treatment may be used. About the application which does not need especially transparency, it can also be used also for various papers, such as colored plastic film, and paper of fine quality, a synthetic paper. Moreover, the constituent which kneads bridge formation polyalkylene oxide resin and hydrophilic resin with an extruder, a kneader, a roll, etc., and is obtained can also be cast in the shape of a sheet by making plastic film into supporters by multilayer molding by the inflation, and the heat lamination by T-die extrusion.

[0019] The thickness of the above-mentioned ink fixing layer usually has 1-200-micrometer preferably good 5-100 micrometers. When thinner than 1 micrometer, ink absorptivity may fall, on the other hand, the transparency of about [ that the effectiveness of balancing it in being thicker than 200 micrometers is not acquired ], and a film may fall, and it is not desirable. Moreover, by the solution coating type, additives currently generally used, such as a fixing agent and a blot inhibitor, can also be blended suitably. Specifically, the poly allylamines, a chelating agent, an alum, alumina sol, a tannic acid, a tartar emetic, etc. are mentioned. Furthermore, little addition of the bulking agent for raising the absorptivity of a nucleating additive, a thermostabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, or

ink for the purpose, for example, the silica of superfines, talc, a zeolite, a synthetic hydrotalcite, an alumina, the titanium oxide, etc. can be carried out. Moreover, the front face of the record sheet for ink jets gets damaged, and additives, such as a silicone system, can also be added within limits which do not influence transparency for prevention or blocking prevention.

[0020]

[Example] Although the example of manufacture, an example, and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited to these. In addition, evaluation of the record sheet using the resin constituent for record material and this constituent which were obtained in the trial and example of bridge formation polyalkylene oxide resin which were acquired in the following example of manufacture was performed by the following approaches.

1. Trial item and the approach (1) water absorption power (g pure water / g resin) of bridge formation polyalkylene oxide resin : 1g of bridge formation polyalkylene oxide resin was added to 200ml of pure water, it filtered at the wire gauze of 200 meshes after 24-hour churning, and weight of the gel after filtration was made into water absorption power.

(2) Melt viscosity (poise) : It measured under the conditions of 170 degrees C and a 50kg/cm<sup>2</sup> load by the die 1mmφx1mmL orifice (Shimadzu flow tester CFT-500C).

[0021] 2. About 150ml of solutions was put into the transparence carboy of 200ml of preservation stability content volume of a constituent solution, it saved for one month at the room temperature, and the condition was observed with the naked eye. The valuation basis of preservation stability is as follows.

O : Fitness \*\*: It is x with gelation a little. : Those with layer separation, gelation Hiroshi [0022] 3. Performance-evaluation item and the approach (1) transparency of record material sheet: The Hayes value was measured by hazemeter NDH-300A [the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make].

(2) Surface hardness: The scratch trial according a spreading side to a pawl was carried out. The valuation basis of surface hardness is as follows.

O : Blemish-less \*\*: It is x with a blemish a little. : Blemish size (3) rate of drying: Using commercial drawing software, the evaluation pattern printing-back was applied in printer MJ-700V2C (Seiko Epson make), the filter paper was applied to the printing side at intervals of 10 seconds, it ground, and the time amount to which ink stops adhering was measured.

[0023] (4) Printing nature: Using commercial drawing software, it expanded after printing an evaluation pattern by printer MJ-700V2C (Seiko Epson make), 1 dot was expanded by 200 times by microscope VH-5900 (product made from KEYENCE), and the condition of a blot of the ink in the place where monochrome and colors overlapped was evaluated. The valuation basis of printing nature is as follows.

O : Blot-less \*\*: It spreads a little, is and is x. : Blot size (5) resistance to moist heat: The evaluation pattern was printed using printer MJ-700V2C (Seiko Epson make) using commercial drawing software, and it put into the thermo hygrostat of the temperature of 50 degrees C, and 80% of humidity RH one day after, and permeated 1 hour after, and the condition was expanded by 200 times and judged. The valuation basis of resistance to moist heat is as follows.

O : Blot-less \*\*: It spreads a little, is and is x. : Blot size [0024] (6) Water resisting property: Using commercial drawing software, the evaluation pattern was printed by printer MJ-700V2C (Seiko Epson make), and it exposed to the stream for 5 minutes one day after, and the blot condition was expanded by 200 times and judged. The waterproof valuation basis is as follows.

O : Blot-less \*\*: It spreads a little, is and is x. : Blot size [0025] the example 1 of manufacture -- the polyethylene oxide 100 weight section of the weight average molecular weight 20000 which fully dehydrated, the 1,4-butanediol 0.54 weight section, and the triethylenediamine 0.1 weight section were put into storage tank A to which the agitator which kept it warm at 110 degrees C was attached, and were used as uniform mixture under nitrogen-gas-atmosphere mind. It put into storage tank B to which the agitator which kept 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate warm at 50 degrees C was attached apart from this, and stored under nitrogen-gas-atmosphere mind. The biaxial extruder which set respectively 4 of the mixture of storage tank A and storage tank B and 4'-diphenylmethane diisocyanate as 110-140



degrees C at 250g a part for /and the rate for 6.36g/with the metering pump, was supplied continuously, mixing and a reaction were performed in the extruder, the strand was taken out from the extruder outlet, it pelletized by the pelletizer, and bridge formation polyalkylene oxide resin was obtained. Thus, the water absorption power of the obtained bridge formation polyalkylene oxide resin was 30g/g, and melt viscosity (170 degree-Cx50 kg/cm<sup>2</sup>) was 10000poise. The churning dissolution of this was carried out at 60 degrees C at n-propanol / water (70/30-fold quantitative ratio), and transparent n-propanol / water solution containing 10% of the weight of bridge formation polyalkylene oxide resin were obtained.

[0026] The polyethylene oxide 100 weight section of the weight average molecular weight 20000 which dehydrated in example 20 minutes of manufacture, the ethylene oxide / propylene oxide copolymer (copolymerization ratios 8/2) 17 weight section of weight average molecular weight 15000, the 1,4-butanediol 0.66 weight section, and the triethylenediamine 0.1 weight section were put into storage tank A to which the agitator which kept it warm at 110 degrees C was attached, and were used as uniform mixture under nitrogen-gas-atmosphere mind. It put into storage tank B to which the agitator which kept 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate warm at 50 degrees C was attached apart from this, and stored under nitrogen-gas-atmosphere mind. The biaxial extruder which set respectively 4 of the mixture of storage tank A and storage tank B and 4'-diphenylmethane diisocyanate as 110-140 degrees C the rate for part [ for 250g/] and 7.18g/with the metering pump was supplied continuously, mixing and a reaction were performed in the extruder, the strand was taken out from the extruder outlet, it pelletized by the pelletizer, and bridge formation polyalkylene oxide resin was obtained. Thus, the water absorption power of the obtained bridge formation polyalkylene oxide resin was 35g/g, and melt viscosity (170 degree-Cx50 kg/cm<sup>2</sup>) was 5000poise.

[0027] After teaching polyethylene oxide 100g of weight average molecular weight 20000, and toluene 850ml to the 1.5l. 4-inlet separable flask equipped with example of manufacture 3 condensator, nitrogen installation tubing, the thermometer, and the impeller, 200ml toluene was made to distill by distillation for moisture removal. 1,4-butanediol [ 0.54 ] and 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate 2.70g and triethylenediamine 0.023g were added there, and the reaction was performed at 110 degrees C for 3 hours. After reaction termination, reduced pressure drying of the reaction solution was carried out, and bridge formation polyalkylene oxide resin was obtained. Thus, the water absorption power of the obtained bridge formation polyalkylene oxide resin was 25g/g, and melt viscosity (170 degree-Cx50 kg/cm<sup>2</sup>) was 50000poise.

[0028] It mixed under churning of n-propanol / water-solution 100 weight section containing 10% of the weight of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained in the example 1 of example 1 manufacture, and the ethanol solution 10 weight section which contains vinyl pyrrolidone and the vinyl acetate copolymer resin [E-335 (PVP/VA=30/70) and the product made from GAF] 50% of the weight, and the transparence solution-like resin constituent for ink jet record material was obtained. After applying the obtained transparence solution to polyester film with a thickness of 75 micrometers, by drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0029] It mixed under churning of n-propanol / water-solution 100 weight section containing 10% of the weight of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained in the example 1 of example 2 manufacture, and the iso-propanol solution 100 weight section which contains polyvinyl butyral resin [S lek BL-1 (polymerization degree: 300) and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make] 10% of the weight, and the solution of the transparent resin constituent for ink jet record material was obtained. After applying the obtained transparence solution to polyester film with a thickness of 75 micrometers, by drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0030] It mixed under churning of n-propanol / water-solution 100 weight section containing 10% of the weight of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained in the example 1 of example 3 manufacture, and the n-propanol solution 100 weight section which contains polyvinyl-pyrrolidone resin

[the ruby squall K-90 (weight average molecular weight 1,280,000) and the BASF A.G. make] 10% of the weight, and the solution of the transparent resin constituent for ink jet record material was obtained. After applying the obtained transparency solution to polyester film with a thickness of 75 micrometers, by drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 30 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0031] The bridge formation polyalkylene oxide resin 100 weight section obtained in the example 2 of example 4 manufacture and the polyvinyl-butyral-resin [100 by DENKA butyral #2000-L (polymerization degree: 300) and DENKI KAGAKU KOGYO K.K.] weight section were kneaded and pelletized with the biaxial extruder. The churning dissolution of this pellet was carried out at 70 degrees C at n-propanol / water (90/10-fold quantitative ratio), and transparent n-propanol / water solution containing 10% of the weight of the resin constituent for ink jet record material were obtained. By applying the obtained transparency solution to polyester film with a thickness of 100 micrometers, and drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0032] It mixed under churning of the toluene solution 100 weight section which contains the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained in the example 3 of example 5 manufacture 15% of the weight, and the n-propanol solution 100 weight section which contains polyvinyl butyral resin [S lek BL-S (polymerization degree: 300) and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make] 15% of the weight, and the solution of the transparent resin constituent for ink jet record material was obtained. By applying the obtained transparency solution to polyester film with a thickness of 100 micrometers, and drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0033] Polyester film (thickness: 75 micrometers) and a heat lamination were performed for the pellet of the resin constituent for ink jet record material obtained in the example 6 example 4 by 40mm extruder T die, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0034] By applying to polyester film with a thickness of 75 micrometers n-propanol / water solution containing 10% of the weight of the bridge formation polyalkylene oxide resin obtained in the example 1 of example of comparison 1 manufacture, and drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0035] After applying to polyester film with a thickness of 75 micrometers the iso-propanol solution which contains example of comparison 2 polyvinyl butyral resin [S lek BL-1 (polymerization degree: 300) and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make] 10% of the weight, by drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0036] The bridge formation polyalkylene oxide resin 100 weight section obtained in the example 2 of example of comparison 3 manufacture, Eval F101 (melting point: 183 degrees C) and the ethylene-vinylalcohol copolymer [Kuraray 30] weight section, and the Vesta melt 171 (melting point: 117 degrees C) and the copolyamide [30 by DAISERU Huels] weight section were taken out with the 20l. Henschel mixer, the strand was taken out with 25mm continuous kneader after mixing, and it pelletized by the pelletizer. This pellet was taught so that solid content might become 10% of the weight with n-propanol / water (70/30-fold quantitative ratio), and it dissolved over 3 hours at 88 degrees C. After applying the obtained solution to polyester film with a thickness of 75 micrometers, by drying for 100 degree-Cx 5 minutes, the ink fixing layer with a thickness of 20 micrometers was formed, and the record material sheet was obtained. The above-mentioned performance evaluation was performed using this thing.

[0037] The above-mentioned performance evaluation was performed using the OHP sheet (product

made from Hewlett Packard) of example of comparison 4 marketing.

[0038] The above-mentioned performance evaluation was performed using the ink jet sheet (the color BJ transparency CF 101, product made from canon) of example of comparison 5 marketing.

[0039] The above-mentioned performance evaluation was performed using the inkjet-printing-paper super fine sheet (part number: MJSP1, Epson make) of example of comparison 6 marketing. The evaluation result of these examples and the example of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	溶液状態	塗布シートの評価					
	溶液の保存	透明性	表面硬度	印 字 性 能			
	安定性	ヘイズ * (%)	スクラッチ 試験	乾燥速度 (秒)	印刷性	耐湿熱性	耐水性
実施例 1	○	3.8	○	10	○	○	○
実施例 2	○	4.5	○	10	○	○	○
実施例 3	○	5.0	○	10	○	○	○
実施例 4	○	5.6	○	10	○	○	○
実施例 5	○	4.2	○	10	○	○	○
実施例 6	—	4.8	○	10	○	○	○
比較例 1	○	10.0	△	10	○	×	×
比較例 2	○	3.8	○	>180	×	○	○
比較例 3	△	8.7	○	20	○	○	○
比較例 4	—	4.0	○	100	△	△	△
比較例 5	—	11.7	○	50	△	△	△
比較例 6	—	—	○	30	△	△	△

\* ポリエステルフィルムのみ : 2.9%

[0041]

[Effect of the Invention] The optimal record material for the aqueous ink jets which were excellent in the transparency of an ink fixing layer, and were excellent in the solubility to a solvent, the transparency of dissolved liquid, and storage stability further with the resin constituent for ink jet record material of this invention while the rate of absorption of ink was quick and excelling in transparency, resistance to moist heat, and a water resisting property is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175002

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
C 0 9 D 11/10	P S Z		C 0 9 D 11/10	P S Z
171/02	P L Q		171/02	P L Q
175/08	P H S		175/08	P H S
201/00	P D D		201/00	P D D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-342624

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72) 発明者 長田 学

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社第2研究所内

(72) 発明者 竹森 信一

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社第2研究所内

(72) 発明者 松井 利通

京都府京都市伏見区下鳥羽城ノ越町135

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 インクの吸収速度が速く、耐湿熱性、耐水性に優れると共に、インク定着層の透明性に優れ、さらに溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性に優れた水性インクジェット用に最適な記録材用の樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂20～90重量%と、親水性樹脂80～5重量%とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂20～95重量%と、親水性樹脂80～5重量%とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項2】 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂が、ポリアルキレンオキシドとジオールとをイソシアネート化合物で架橋させた樹脂であり、その170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重下での熔融粘度が2000～20万ポイズであって、吸水能(g純水/g樹脂)が10～45g/gである請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンオキシドが、重量平均分子量500～50万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項4】 親水性樹脂が、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ビニルメチルエーテル・無水マレイン酸共重合体樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、エチルヒドロキシエチルセルロース樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクを用いたインクジェット記録に用いられる記録材用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、インクの吸収能力にすぐれ、記録画像が鮮明で耐湿熱性、耐水性に優れると共に、インク定着層の透明性に優れたインクジェット記録材用樹脂組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 インクジェット方式プリンター記録形態は、高速、低騒音、印刷コストが安い、機構が簡単で小型軽量、マルチカラー化が容易、画像の大型化が容易、現像定着が不要、記録パターンの融通性が大きい等、多くの特徴を持ち、文字だけでなく画像の処理をも含んだハードコピーを得る方法として広く普及している。一方、OHPシートやPOPシートの利用が広がる中で、プリンターとしてOHPやPOPシートにも印刷可能なものが必要になってきている。また、インクジェット方式プリンターが広く普及するに従って、多くの種類のプリンター用インクが上市されており、マルチカラー化もインクの種類の増加に拍車をかける結果となっている。

【0003】 これらのOHPやPOP用シートに要求される品質としては、(1)各種インクのシートへの定着が速やかで、かつ良好であり、印刷後インクの液だれなどが起こらないこと、(2)インク濃度が高く、発色性に優れていること、(3)インク液滴がシート上で必要

以上に拡散せず、ドットの径が必要以上に大きくなり、(4)水性インク画像の耐湿熱性、耐水性に優れていること、(5)透明性が高く、ブロッキングを生じないこと、(6)キズや指紋の跡が付にくいこと、等があり、これらの要求を満足するため、各種の水溶性インクが開発され、また、これらのインクに適した記録用シートが提案されている。

【0004】 しかしながら、これ等すべての項目を満足する記録材はなく、特に、水性インクを使用した場合、記録画像の耐水性に欠け、水がかかったり、また、高温下で保存するだけでも、にじみが生じる欠点がある。例えば、特開昭60-171143号公報および特開昭59-207277号公報には、水溶性インクを対象とした、基材上にイオン性親水基を有する水溶性高分子または水可溶性物質と多価アルコール可溶性物質を含有させてなるインク吸収層を設けた記録材が開示されているが、耐水性については十分なものではない。また、耐水性の改善方法として特開昭56-58869号公報には、水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化する方法等が開示されているが、実用に耐えらるものではない。このため、インクの吸収速度が速く、耐湿熱性、耐水性の高い記録材の開発が望まれている。また、OHPシート等においては他にインク定着層の透明性が重要な課題である。さらに、水性インクジェット用の記録材料の製造方法については、現在、主としてプラスチックシートにインク定着層をコーティングする方法が採用されているが、この場合、コーティング液の透明性、貯蔵安定性が良好なものが望まれている。

【0005】 本発明者らは、これらの課題を解決するものとして、すでに、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂および特定のポリアミド樹脂を含むインクジェット記録材用樹脂組成物を見出した(特願平7-151459号)。しかしながら、このものは、インク定着層の透明性の点で未だ改良の余地があり、さらに、溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性の点でも改良を要し、特に、コーティング法への利用に關しての改良が必要である。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の諸課題を解決するものであり、インクの吸収速度が速く、耐湿熱性、耐水性に優れると共に、インク定着層の透明性に優れ、さらに溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性に優れた水性インクを用いたインクジェット記録に最適な記録材用樹脂組成物を提供することを目的とする。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記したインクジェット用記録材料における課題を解決することを目的として鋭意研究した結果、架橋ポリアルキレンオキ

シド樹脂と、該樹脂との相溶性が良好な、溶媒可溶性の親水性樹脂とを併用使用することにより、インクの吸収能力に優れ、画像が鮮明でかつ耐湿熱性、耐水性に優れると共に、インク定着層の透明性が高く、さらに溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性に優れた水性インクジェット記録に最適な記録材用樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂20～95重量%と、親水性樹脂80～5重量%とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物を提供するものである。本発明においては、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂が有するインクの吸収性能および記録画像の鮮明性に優れた特性と、該樹脂との相溶性が良好な溶媒可溶性の親水性樹脂が有する耐湿熱性、耐水性に優れた特性とが、これらを併用しても、お互いの長所を失うことなく相乗効果を発揮しているものと考えられる。また、本発明における架橋ポリアルキレンオキシド樹脂中のウレタン基、ウレア基、ビウレット基、アロファネート基と、親水性樹脂中の水酸基、カルボキシル基間に水素結合による相互作用が働き、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂と親水性樹脂との相溶性が良好となっている。そのため、溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性に優れると共に、塗布乾燥後も透明性の高いインク定着層が得られると考えられる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂としては、ポリアルキレンオキシドとジオールとをイソシアネート化合物で架橋させて得られる、170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重下での熔融粘度が2000～20万ポイズであり、吸水能(g純水/g樹脂)が10～45g/gの樹脂が好適に用いられる。熔融粘度が2000ポイズ未満の場合および吸水能が45g/gを超える場合には、記録画像の耐湿熱性、耐水性が低下するので好ましくない。また、熔融粘度が20万ポイズを超える場合および吸水能が10g/g未満の場合には、親水性樹脂との相溶性が悪くなり、有機溶剤への溶解性の低下やフィルム加工時のフィルムの表面状態が悪化する等の問題が生じるので好ましくない。

【0010】架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の添加割合は、本発明の樹脂組成物の全重量に対して、20～95重量%、好ましくは30～90重量%である。20重量%より少ないと初期印刷性能が悪くなり、95重量%を超えると耐湿熱性、耐水性が低下するので好ましくない。該架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を構成するポリアルキレンオキシドとしては、重量平均分子量が500～50万のものが用いられ、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、ポリブチレンオキシドおよびこれらの混合物等を挙げることができる。特に、重量

平均分子量2000～10万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体またはこれらの混合物が好ましく用いられる。重量平均分子量が500未満の場合、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の熔融粘度が低すぎて、耐湿熱性、耐水性が低下する。また、重量平均分子量が50万を超えると熔融粘度が極端に高くなり、有機溶剤に溶解しにくくなったり、加工性が悪くなり、他の樹脂との相溶性に問題が生じるので好ましくない。

【0011】該ポリアルキレンオキシドと共に架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を構成するジオールとしては、同一分子内に水酸基(—OH)を2個有する有機化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリルモノアセテート、グリセリルモノブチレート、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ビスフェノールA等を挙げることができる。好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール等が用いられる。

【0012】上記のポリアルキレンオキシドとジオールとを架橋するのに用いるイソシアネート化合物としては、同一分子内にイソシアネート基を2個有する有機化合物、例えば、キシリレンジイソシアネート(XDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジメチルベンゾール-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、TDIの3量体、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリメチロールプロパンなどのポリオールにその活性水素の数に対応するモル数のジイソシアネートを反応させて得られるウレタンイソシアネート化合物、ポリイソシアネートアダクト等を挙げることができる。好ましくは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)等が用いられる。

【0013】上記のポリアルキレンオキシド、ジオールおよびイソシアネート化合物の使用割合は、ポリアルキレンオキシドの末端水酸基とジオールの有する水酸基の数の和と、イソシアネート化合物の有するイソシアネート基の数の比(R値)(—NCO基/—OH基)が0.5～2.0となる範囲、好ましくは、0.8～1.7となる範囲で選択される。R値が0.5未満の時は、架橋密度が低くなり十分な吸水ゲルが得られず、一方、R値が2.0を超えると架橋密度が高くなると共に、熔融粘度が高くなり加工性が悪くなる。また、有機溶剤に溶解

しにくくなったり、他の樹脂との相溶性に問題が生じるので好ましくない。

【0014】ポリアルキレンオキシドのモル数は、その重量を重量平均分子量で割ることにより求めることができる。ジオールを添加する場合には、ポリアルキレンオキシドとイソシアネート化合物との架橋反応時に添加する。ジオールを添加することにより、得られる架橋ポリアルキレンオキシドの熔融粘度の低下を図ることができ、加工性が向上する。上記イソシアネート化合物の使用量は、イソシアネート化合物の種類および反応条件によっても異なるが、一般に、ポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.5～80重量部、好ましくは、1～50重量部の範囲である。1重量部より少ない量では、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の架橋密度が低くなって十分なフィルム強度が得られず、一方、80重量部を超えて用いた場合、得られる架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の架橋密度が高くなりすぎて有機溶剤に溶解しにくくなったり、加工性が悪くなり他の樹脂との相溶性に問題が生じるので好ましくない。

【0015】ポリアルキレンオキシドとジオールとをイソシアネート化合物と反応させる方法としては、適当な溶媒を用いた溶液状態で反応させる方法が一般的である。分散状態で反応させる方法や、粉末状または固体状で両者を均一に混合した後に所定の温度に加熱して反応させることもできるが、工業的実施の見地から各原料を熔融状態で連続的に供給し、多軸押出機中で混合、反応させる方法が好ましい。上記反応の温度は、通常50～210℃である。なお、この反応系にトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン等を少量添加することにより、反応を促進させることもできる。

【0016】本発明で用いられる親水性樹脂としては、有機溶剤に可溶で特に、アルコールまたはアルコール／水に可溶なもので製膜可能な樹脂が好ましく、特に、ポリアミド樹脂以外の親水性樹脂が用いられる。具体的には、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチルセルロース樹脂、エチルヒドロキシエチルセルロース樹脂、ビニルメチルエーテル・無水マレイン酸共重合体樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。とりわけ、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール樹脂は架橋ポリアルキレンオキシド樹脂との相溶性が良好であり好適に用いられる。ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体樹脂としては、ビニルピロリドンの含有量が20～80重量%の樹脂が、ポリブチラール樹脂としては重合度が200～3000の樹脂が好適に用い

られる。親水性樹脂の添加割合は、通常80～5重量%、好ましくは、70～10重量%である。添加割合が5重量%未満の場合には耐湿熱性、耐水性の向上効果が少なく、一方、80重量%を超える場合には、インクの吸収性能が低下し、鮮明な画像が得られないので好ましくない。

【0017】本発明の記録材用樹脂組成物は、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂と親水性樹脂とを、それぞれ溶剤で溶解した後混合するか、両者を押出機、ニーダー、ロール等で混練りした後、溶剤に溶解して得られる。上記の溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、トルエン等から単独もしくは混合溶剤として適宜選択使用すればよい。この場合、溶剤にさらに少量の水を添加することにより溶液の安定性が改良され、好適に使用される。水の添加割合は、通常、1～40%程度であり、40%を超えると溶液の粘度が増加するため好ましくない。

【0018】上記の溶剤に溶解して得られた樹脂組成物は、透明プラスチックフィルムやセルロース誘導体等の基材に塗布し、インク定着層とすることができる。該透明プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル・無水マレイン酸共重合体、ポリアミド、ポリ塩化ビニル等があり接着性を改善するため、表面処理を施したものが用いられる場合もある。特に透明性を必要としない用途については、着色したプラスチックフィルムや上質紙、合成紙等の各種紙にも使用することもできる。また、架橋ポリアルキレンオキシド樹脂と親水性樹脂とを押出機、ニーダー、ロール等で混練りして得られる組成物は、インフレーションによる多層成型、Tダイ押出しによる熱ラミネート加工によりプラスチックフィルムを支持層としてシート状に成型することもできる。

【0019】上記のインク定着層の厚みは、通常、1～200μm、好ましくは5～100μmがよい。1μmより薄い場合には、インク吸収性が低下し、一方、200μmより厚い場合にはそれに見合う効果が得られないばかりか、フィルムの透明性が低下する場合があります。また、溶液塗工タイプでは一般的に使用されている定着剤、滲み防止剤等の添加剤を適宜配合することもできる。具体的には、例えば、ポリアリルアミン類、キレート剤、ミョウバン、アルミナゾル、タンニン酸、吐酒石等が挙げられる。また、さらに目的により核剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤やインクの吸



収性をアップするための充填剤、例えば、超微粉のシリカ、タルク、ゼオライト、合成ハイドロタルサイト、アルミナ、酸化チタン等を少量添加することができる。また、インクジェット用記録シートの表面の傷付き防止やブロッキング防止のために、シリコーン系等の添加剤を透明性に影響しない範囲内で添加することもできる。

#### 【0020】

【実施例】以下に、製造例、実施例および比較例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の製造例で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の試験および実施例で得られた記録材用樹脂組成物および該組成物を用いた記録シートの評価は以下の方法で行った。

#### 1. 架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の試験項目およびその方法

(1) 吸水能 (g純水/g樹脂) : 純水200mlに架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を1g添加し、24時間攪拌後、200メッシュの金網にて濾過し、濾過後のゲルの重量を吸水能とした。

(2) 熔融粘度 (ポイズ) : 170℃、50kg/cm<sup>2</sup>加重の条件下にて、ダイ1mmφ×1mmLオリフィス(島津製作所製フローテスターCFT-500C)で測定した。

【0021】2. 組成物溶液の保存安定性  
内容積200mlの透明ガラス瓶に溶液を約150ml入れ、室温で1カ月間保存し、状態を肉眼で観察した。保存安定性の評価基準は以下の通りである。

○: 良好

△: 若干ゲル化あり

×: 層分離あり、ゲル化大

#### 【0022】3. 記録材シートの性能評価項目およびその方法

(1) 透明性: ヘイズメータNDH-300A[日本電色工業(株)製]でヘイズ値を測定した。

(2) 表面硬度: 塗布面を爪によるスクラッチ試験を実施した。表面硬度の評価基準は以下の通りである。

○: 傷なし

△: 若干傷あり

×: 傷大

(3) 乾燥速度: 市販描画ソフトを用い、プリンターMJ-700V2C(セイコーエプソン社製)で評価パターンを印刷後、10秒間隔で印刷面に濾紙を当てて擦り、インクが付着しなくなる時間を測定した。

【0023】(4) 印刷性: 市販描画ソフトを用い、プリンターMJ-700V2C(セイコーエプソン社製)で評価パターンを印字後、マイクロスコプVH-5900(KEYENCE製)で、1ドットを200倍に拡大し、単色および色の重なりあった所でのインクの浸みの状態を評価した。印刷性の評価基準は以下の通りである。

○: しみなし

△: 若干しみあり

×: しみ大

(5) 耐湿熱性: 市販描画ソフトを用いプリンターMJ-700V2C(セイコーエプソン社製)を用いて、評価パターンを印字し、1日後に温度50℃、湿度80%RHの恒温恒湿器に入れ、1時間後にしみ状態を200倍に拡大し、判定した。耐湿熱性の評価基準は以下の通りである。

○: しみなし

△: 若干しみあり

×: しみ大

【0024】(6) 耐水性: 市販描画ソフトを用い、プリンターMJ-700V2C(セイコーエプソン社製)で評価パターンを印字し、1日後に5分間流水にさらし、しみ状態を200倍に拡大し、判定した。耐水性の評価基準は以下の通りである。

○: しみなし

△: 若干しみあり

×: しみ大

#### 【0025】製造例1

十分に脱水した重量平均分子量20000のポリエチレンオキシド100重量部、1,4-ブタンジオール0.54重量部およびトリエチレンジアミン0.1重量部を、110℃に保温した攪拌機の付いた貯蔵タンクAに入れ、窒素ガス雰囲気下で均一な混合物とした。これとは別に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを50℃に保温した攪拌機の付いた貯蔵タンクBに入れ、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。貯蔵タンクAの混合物と貯蔵タンクBの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを定量ポンプにて、各々、250g/分と6.36g/分との速度で110~140℃に設定した2軸押出機に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を得た。このようにして得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の吸水能は30g/gであり、熔融粘度(170℃×50kg/cm<sup>2</sup>)は10000ポイズであった。これを、n-プロパノール/水(70/30重量比)に60℃で攪拌溶解し、10重量%の架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を含有する透明なn-プロパノール/水溶液を得た。

#### 【0026】製造例2

十分に脱水した重量平均分子量20000のポリエチレンオキシド100重量部、重量平均分子量15000のエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体(共重合比8/2)17重量部、1,4-ブタンジオール0.66重量部およびトリエチレンジアミン0.1重量部を、110℃に保温した攪拌機の付いた貯蔵タンクAに入れ、窒素ガス雰囲気下で均一な混合物とした。これとは別に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを



50℃に保温した攪拌機の付いた貯蔵タンクBに入れ、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。貯蔵タンクAの混合物と貯蔵タンクBの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを定量ポンプにて、各々、250g/分と7.18g/分の速度で110~140℃に設定した2軸押出機に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を得た。このようにして得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の吸水能は35g/gであり、熔融粘度(170℃×50kg/cm<sup>2</sup>)は5000ポイズであった。

#### 【0027】製造例3

冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌翼を備えた1.5リットルの4つ口セパラブルフラスコに、重量平均分子量20000のポリエチレンオキシド100g、トルエン850mlを仕込んだ後、水分除去のため、蒸留により200mlのトルエンを留出させた。そこへ1,4-ブタンジオール0.54g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート2.70g、トリエチレンジアミン0.023gを添加し、110℃にて3時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を減圧乾燥して架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を得た。このようにして得た架橋ポリアルキレンオキシド樹脂の吸水能は25g/gであり、熔融粘度(170℃×50kg/cm<sup>2</sup>)は50000ポイズであった。

#### 【0028】実施例1

製造例1で得られた10重量%の架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を含有するn-プロパノール/水溶液100重量部と、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体樹脂[E-335(PVP/VA=30/70)、GAF社製]を50重量%含有するエタノール溶液10重量部とを攪拌下で混合して透明溶液状のインクジェット記録材用樹脂組成物を得た。得られた透明溶液を厚み75μmのポリエステルフィルムに塗布後、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0029】実施例2

製造例1で得られた10重量%の架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を含有するn-プロパノール/水溶液100重量部と、ポリビニルブチラル樹脂[エスレックBL-1(重合度:300)、積水化学(株)製]を10重量%含有するiso-プロパノール溶液100重量部とを攪拌下で混合し、透明なインクジェット記録材用樹脂組成物の溶液を得た。得られた透明溶液を厚み75μmのポリエステルフィルムに塗布後、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0030】実施例3

製造例1で得られた10重量%の架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を含有するn-プロパノール/水溶液100重量部と、ポリビニルピロリドン樹脂[ルビスコールK-90(重量平均分子量128万)、BASF社製]を10重量%含有するn-プロパノール溶液100重量部とを攪拌下で混合し、透明なインクジェット記録材用樹脂組成物の溶液を得た。得られた透明溶液を厚み75μmのポリエステルフィルムに塗布後、100℃×5分間乾燥することにより、厚み30μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0031】実施例4

製造例2で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂100重量部と、ポリビニルブチラル樹脂[デンカブチラル#2000-L(重合度:300)、電気化学工業(株)製]100重量部とを2軸押出機で混練しペレット化した。このペレットをn-プロパノール/水(90/10重量比)に70℃で攪拌溶解し、10重量%のインクジェット記録材用樹脂組成物を含む透明なn-プロパノール/水溶液を得た。得られた透明溶液を厚み100μmのポリエステルフィルムに塗布し、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0032】実施例5

製造例3で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を15重量%含有するトルエン溶液100重量部と、ポリビニルブチラル樹脂[エスレックBL-S(重合度:300)、積水化学(株)製]を15重量%含有するn-プロパノール溶液100重量部とを攪拌下で混合し、透明なインクジェット記録材用樹脂組成物の溶液を得た。得られた透明溶液を厚み100μmのポリエステルフィルムに塗布し、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0033】実施例6

実施例4で得られたインクジェット記録材用樹脂組成物のペレットを、40mm押出機Tダイでポリエステルフィルム(厚み:75μm)と熱ラミネーションを行い、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0034】比較例1

製造例1で得られた10重量%の架橋ポリアルキレンオキシド樹脂を含有するn-プロパノール/水溶液を厚み75μmのポリエステルフィルムに塗布し、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20μmのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0035】比較例2

ポリビニルブチラル樹脂[エスレックBL-1(重合

度:300)、積水化学(株)製]を10重量%含有するiso-プロパノール溶液を厚み75 $\mu$ mのポリエステルフィルムに塗布後、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20 $\mu$ mのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0036】比較例3

製造例2で得られた架橋ポリアルキレンオキシド樹脂100重量部と、エチレン・ビニルアルコール共重合体[エパールF101(融点:183℃)、クラレ製]30重量部と、共重合ナイロン[ベスタメルト171(融点:117℃)、ダイセルヒュルス製]30重量部とを20リットル・ヘンシェルミキサーで混合後、25mmコンティニアスニーダーでストランドを出し、ペレタイザーでペレット化を行った。このペレットをn-プロパノール/水(70/30重量比)で固形分が10重量%になるように仕込み、88℃で3時間かけて溶解した。得られた溶液を厚み75 $\mu$ mのポリエステルフィルムに塗

布後、100℃×5分間乾燥することにより、厚み20 $\mu$ mのインク定着層を形成し、記録材シートを得た。このものを用いて上記の性能評価を行った。

#### 【0037】比較例4

市販のOHPシート(ヒューレットパッカード社製)を用いて、上記の性能評価を行った。

#### 【0038】比較例5

市販のインクジェットシート(カラーBJトランスペアレncyCF101、キャノン製)を用いて、上記の性能評価を行った。

#### 【0039】比較例6

市販のインクジェット用紙スーパーファインシート(型番:MJSP1、エプソン社製)を用いて、上記の性能評価を行った。これら実施例および比較例の評価結果をまとめて表1に示す。

#### 【0040】

#### 【表1】

	溶液状態 溶液の保存 安定性	塗布シートの評価					
		透明性	表面硬度	印字性能			
		ヘイズ* (%)	スクラッチ 試験	乾燥速度 (秒)	印刷性	耐湿熱性	耐水性
実施例1	○	3.8	○	10	○	○	○
実施例2	○	4.5	○	10	○	○	○
実施例3	○	5.0	○	10	○	○	○
実施例4	○	5.6	○	10	○	○	○
実施例5	○	4.2	○	10	○	○	○
実施例6	—	4.8	○	10	○	○	○
比較例1	○	10.0	△	10	○	×	×
比較例2	○	3.8	○	>180	×	○	○
比較例3	△	8.7	○	20	○	○	○
比較例4	—	4.0	○	100	△	△	△
比較例5	—	11.7	○	50	△	△	△
比較例6	—	—	○	30	△	△	△

\* ポリエステルフィルムのみ: 2.9%

#### 【0041】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録材用樹脂組成物により、インクの吸収速度が速く、透明性、耐湿熱性、耐水性に優れると共に、インク定着層の透明性に優

れ、さらに、溶媒への溶解性、溶解した液の透明性、貯蔵安定性に優れた水性インクジェット用に最適な記録材が提供される。

フロントページの続き

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**